



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 12 957 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 12 957.9
㉔ Anmeldetag: 27. 3. 97
㉕ Offenlegungstag: 1. 10. 98

㉙ Int. Cl.⁵:
C 09 D 7/02
C 09 D 5/02
C 08 L 25/16
C 08 L 33/08
C 08 L 33/10
// C09D 175/04,
167/00,133/04,163/00,
B01F 17/02,17/42,
C08F 220/18,212/00,
220/06

DE 197 12 957 A 1

≡ PAT 97526

㉙ Anmelder:
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE

㉚ Vertreter:
Dres. Fitzner, Münch & Jungblut, Rechts- und
Patentanwälte, Ratingen-Berlin, 40878 Ratingen

㉛ Erfinder:
Sapper, Ekkehard, Dr., 48346 Ostbevern, DE

㉜ Entgegenhaltungen:
US 55 06 325

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉝ Additiv für Lackzubereitungen

㉞ Es wird die Verwendung einer Polymerdispersion als Additiv für Lackzubereitungen beansprucht, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Polymerdispersion
(i) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure und
(ii) einen nicht-assoziativ wirkenden Rheologie-Stabilisator, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C₁-C₈)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthält.

DE 197 12 957 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Acrylatdispersion als Additiv für wäßrige Lackzubereitungen, die insbesondere für wäßrige Lackzubereitungen geeignet ist und die Stabilität dieser Lacke in großtechnischen Anlagen verbessert.

Bei der großtechnischen Lackierung von Substraten, insbesondere Metallsubstraten wie Automobilkarosserien, Gefäßen etc., werden die Lacksysteme üblicherweise aus Vorratsbehältern über Leitungssysteme in die Lackierapparatur geleitet. Werden beispielsweise 2-Komponenten-Systeme aus Lack und Härter eingesetzt, werden diese aus getrennten Vorratsbehältern über sogenannte Ringleitungen geführt, an denen die Komponenten an beliebigen Stellen entnommen werden können. Um einheitliche Lackierergebnisse zu erhalten, ist es erforderlich, daß die Lackkomponenten in definierten Mengen auf das Substrat aufgebracht werden. Eine genaue und über den gesamten Verfahrensablauf konstante Dosierung des Lackes kann in der Regel nur erhalten werden, wenn auch die Konsistenz des Lackes, d. h. deren Viskosität und homogene Verteilung der einzelnen Lackkomponenten in der Zubereitung, konstant bleibt und Viskositätsschwankungen nur in geringem Umfang auftreten.

Beim Transport über die Ringleitungen werden die Lacke einer großen Scherbelastung ausgesetzt, was in einigen Fällen zu Veränderungen ihrer Viskosität führen kann, die dann zu einer Verschlechterung des Lackierergebnisses führen.

Der vorliegenden Erfindung lag dem gemäß die Aufgabe zugrunde, ein Additiv für Lacksysteme, insbesondere wäßrige Lacksysteme, zur Verfügung zu stellen, das die Stabilität von Lacken, die durch großtechnische Anlagen, insbesondere über Leitungen (Ringleitungen) geführt werden, verbessert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Polymerdispersion als Additiv für Lackzubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerdispersion

- (i) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure und
- (ii) einen nicht-assoziativ wirkenden Rheologic-Stabilisator, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthält.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polymerdispersionen eignen sich hervorragend als Viskositätseinstellmittel und Stabilisator für Lackzubereitungen, insbesondere für wäßrige Lackzubereitungen zur Verbesserung der rheologischen Stabilität dieser Lacke. Durch Zusatz der erfindungsgemäß eingesetzten Polymerdispersion kann das Viskositätsverhalten (Rheologieverhalten) der Lacksysteme derart verändert werden, daß selbst bei Längsbeanspruchungen der Lacke durch Scherungen in der Ringleitung keine signifikante Viskositätsveränderungen auftreten, die zu schlechten Lackierergebnissen führen würden.

Es ist auch möglich, die Polymerdispersion zu Lackzubereitungen zuzusetzen, deren Viskosität bereits derart gesunken ist, daß ein Einsatz in großtechnischen Anlagen nicht mehr möglich ist. In diesen Fällen kann die Viskosität durch Zusatz der Polymerdispersionen dauerhaft auf nahezu jeden beliebigen Wert eingestellt werden.

Die erfindungsgemäß verwendete Polymerdispersion hat sich als besonders geeignet als Zusatz bei Lacken, wie Metalllacken, für die Automobillackierung erwiesen.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Acrylat-Polymer der Komponente (i) kann als C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomereinheiten die linearen und verzweigten Ketten Derivate enthalten, wobei Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl- und iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl- und iso-Butyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat bevorzugt sind. Als weitere Monomere können auch (Meth)acrylamid-Monomere und deren Derivate enthalten sein.

Als vinylaromatische Monomere, die als Monomereinheiten in Acrylat-Polymer der Komponente (i) vorliegen, können z. B. Styrol, α -Alkylstyrol und Vinyltoluol genannt werden.

Das Acrylat-Polymer kann nach aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, beispielsweise Emulsionspolymerisation, hergestellt werden. Vorzugsweise wird das Acrylat-Polymer in Form einer Dispersion eingesetzt. Während des Herstellungsverfahrens wird das Mengenverhältnis zwischen den Monomeren und dem Wasser vorzugsweise so eingestellt, daß die resultierende Dispersion einen Feststoffgehalt von 30 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 60 Gew.-%, aufweist und direkt zur Herstellung der Basisbeschichtungszusammensetzung eingesetzt werden kann. Ein besonders geeignetes Acrylat-Polymer ist im Handel als wäßrige Dispersion unter der Bezeichnung Acronal 290 D (BASF AG; Ludwigshafen) erhältlich.

Zur Herstellung einer Dispersion des Acrylat-Polymer wird als Emulgator vorzugsweise ein anionischer Emulgator allein oder im Gemisch mit anderen eingesetzt.

Beispiele für anionische Emulgatoren sind die Alkalisalze von Schwefelsäurehalbestern von Alkylphenolen oder Alkoholen, ferner die Schwefelsäurehalbestern von oxethylierten Alkylphenolen oder oxethylierten Alkoholen, vorzugsweise die Alkalisalze des Schwefelsäurehalbesters eines mit 4 bis 5 Mol Ethylenoxid pro Mol umgesetzten Nonylphenols, Alkyl- oder Arylsulfonats, Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylthoxylatsulfat und sekundäre Natriumalkansulfonate, deren Kohlenstoffkette 8-20 Kohlenstoffatome enthält. Die Menge des anionischen Emulgators beträgt 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gew.-%. Ferner kann zur Erhöhung der Stabilität der wäßrigen Dispersionen zusätzlich ein nichtionischer Emulgator vom Typ eines ethoxylierten Alkylphenols oder Fettalkohols, z. B. ein Additionsprodukt von 1 Mol Nonylphenol und 4 bis 30 Mol Ethylenoxid in Mischung mit dem anionischen Emulgator eingesetzt werden.

Die Glasübergangstemperatur des Acrylatpolymer liegt vorzugsweise zwischen 15°C und 35°C, besonders bevorzugt zwischen 20°C und 25°C.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Acrylatpolymer hat bevorzugt ein Zahlen-mittleres Molmasse (Bestimmung: Gel-permeationschromatographisch mit Polystyrol als Standard) von 200.000 bis 2.000.000, vorzugsweise von 300.000 bis 1.500.000.

Als Komponente (ii) in der Basisbeschichtungszusammensetzung werden erfindungsgemäß Acrylat-Copolymere mit nicht-assoziativ wirkenden Gruppen eingesetzt, die als Monomereinheiten (C_1 - C_6)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthalten. Ein bevorzugtes Copolymer enthält als Monomereinheiten (Meth)acrylsäure und mindestens zwei unterschiedliche (C_1 - C_6)-Alkyl(meth)acrylatmonomere. Im Copolymer liegt die (Meth)acrylsäure bevorzugt in Mengen von 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 46 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bezogen auf die Menge des gesamten Copolymers, vor. Das erste (C_1 - C_6)-Alkyl(meth)acrylatmonomer ist vorzugsweise in Mengen von 30 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 36 Gew.-% bis 46 Gew.-%, und das zweite (Meth)acrylatpolymer vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge des gesamten Copolymers, enthalten. Das Rheologiehilfsmittel sollte der Basisbeschichtungszusammensetzung insbesondere bei dem eingesetzten, in der Regel alkalischen pH-Wert die gewünschte Viskosität verleihen. Ein besonders bevorzugter Rheologie-Stabilisator ist, wenn er als Dispersion vorliegt, dünnflüssig und verdickt bei neutralem bzw. basischem pH-Wert. Das Acrylat-Copolymer wird geeigneterweise als fertige Dispersion eingesetzt. Als Emulgatoren enthalten derartige Dispersionen vorzugsweise Fettalkoholalkoxylate, insbesondere C_8 - C_{22} -Fettalkoholalkoxylate. Eine besonders geeignete Acrylat-Copolymer-Dispersion ist im Handel unter der Bezeichnung Viscalex HV 30 (Allied Corporation, Großbritannien) erhältlich.

Der Rheologie-Stabilisator ist in der erfindungsgemäß verwendeten Basisbeschichtungszusammensetzung vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere etwa 0,3 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt, enthalten. Üblicherweise wird der Rheologie-Stabilisator als Dispersion mit einer Konzentration von 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise von 7 bis 35 Gew.-% eingesetzt.

Die Polymerdispersionen können zu beliebigen, bekannten wäßrigen Lackzubereitungen zugesetzt werden, wie wäßrige Zubereitungen auf Polyurethanbasis, Polyesterbasis, Acrylatbasis, Epoxidbasis und wäßrigen 2K-Lacksystemen auf Isocyanatbasis.

Die Polymerdispersionen können der Lackzusammensetzung während des Herstellungsverfahrens dieser Zusammensetzung oder zur fertigen Zusammensetzung zugesetzt werden. Die einzelnen Komponenten (i) und (ii) können entweder als fertiges Gemisch oder nacheinander in die Zubereitungen eingearbeitet werden. Werden die Komponenten nacheinander zugegeben, so wird vorzugsweise zuerst das Acrylat-Polymer der Komponente (i) zugesetzt. Wird als Rheologie-Stabilisator-Komponente (ii) eine solche eingesetzt, die ihre verdickende Wirkung bei alkalischen pH-Werten ausübt, so wird diese Komponente vorzugsweise erst zur fertigen Mischung gegeben. Lackzubereitungen weisen üblicherweise einen alkalischen pH-Wert auf und die Zugabe des Rheologie-Stabilisators als Komponente (ii) bewirkt bei diesem pH-Wert direkt eine Verdickung und damit Stabilisierung, wenn auch schon die Komponente (i) vorhanden ist. Fällt der pH-Wert unter 7,5, so sollte durch erneute Neutralisierung mit Aminen, beispielsweise solche, wie sie unten genannt werden, wieder auf einen pH-Wert angehoben werden, wie er für Lacke üblich ist.

Enthält die Lackzubereitung einen Assoziativverdicker, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Polymerdispersion vor dem Zusatz dieses Assoziativverdickers zuzusetzen.

Es ist auch möglich, mit Hilfe der Polymerdispersion die Viskosität einer Lackzusammensetzung die bereits stark abgefallen ist, wieder zu erhöhen und dauerhaft bei der erneut eingestellten Viskosität zu halten.

Bei Zusatz zur Lackzubereitung weist die Polymerdispersion vorzugsweise einen pH-Wert unter 7, insbesondere von 1 bis 5 auf. Der pH-Wert der Zusammensetzung wird vorzugsweise nach Zugabe der Polymerdispersion neutralisiert. Zur Neutralisierung können Ammoniak und/oder Amine (insbesondere Alkylamine), Aminoalkohole und cyclische Amine, wie Diethylamin und Triethylamin, Dimethylethanolamin, Dimethylaminoethanolamin, Diisopropanolamin, Morpholin oder N-Alkylmorpholin eingesetzt werden, wobei leicht flüchtige Amine bevorzugt sind.

Die Polymerdispersion kann in für Additive üblichen Mengen zur Lackrezeptur zugesetzt werden. Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn die Komponente (i) Polymerdispersion, jeweils bezogen auf den Festkörpergehalt der Lackzubereitung, in einer Menge von 0,25 bis 5 Gew.-%, und die Komponente (ii) in einer Menge von 0,003 bis 1 Gew.-% zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäß verwendete Polymerdispersion eignet sich hervorragend als Additiv für alle üblichen wäßrigen Lacke, insbesondere für 1-K-Wasserlacke, 2-K-Wasserlacke sowie physikalisch trocknende Wasserlacke. Besonders bevorzugt wird es als Additiv zu Lacken für die Automobilserienlackierung zugesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß die Verwendung der Polymerdispersion als Additiv für wäßrige Lacke zur Erhöhung der rheologischen Stabilität.

Beispiele

Es wurden zwei wäßrige Metalllacke, die die in Tabelle 1 aufgeführten Komponenten enthielten, hergestellt und die Anfangsviskosität und die Viskosität der Lacke nach 80 Tage Lagerung wurde bestimmt.

	Lack 1	Lack 2
5 Polyurethandispersion	9,5 ¹	9 ¹
OH-Gruppen-haltiges Harz Polyester	5 ²	1,4 ³
10 Melaminharz	4,5 ⁴	4 ⁵
2-Ethylhexanol	2,5	-
Isobutanol	0,7	3
15 n-Butanol	-	1
2-Butoxyethanol	12	4,8
Isopropoxy-Propanol	-	3
20 Butoxypropanol	-	2
Butyldiglykol	-	0,2
synthetischer Silicatverdicker	1 ⁵	1,2 ⁵
25 Dimethylethanolamin	0,6	0,4
Wasser	63	65
30 Russpigment	1	-
Aluminiumpigment	0,2	-
Blaupigment	-	1
35 Micapigment	-	3
Polypropylenglykol	-	1
Anfangsviskosität (1000 U/sec)	86 mPa.s	81 mPa.s
40 Viskosität nach 80 Tage	40 mPa.s	45 mPa.s

1 ZK42-6666, Handelsprodukt der Anmelderin

2 ZK26-6826, Handelsprodukt der Anmelderin (OH-Gruppen-haltiger Polyester)

3 ZQ8-56418, Handelsprodukte der Anmelderin (OH-Gruppen-haltiges Acrylat)

4 Maprenal® MF650, Handelsprodukt der Hoechst AG, Frankfurt

5 Maprenal® VFM 3924, Handelsprodukt der Hoechst AG, Frankfurt

6 Laponite® RD, Handelsprodukt der Deutschen Solvay-Werke GmbH

Zum gelagerten Lack 1 wurden 2,2 Gew.-% Acronal 290 D (Komponente (i)) und 0,095 Gew.-% Viscalex HV 30 (Komponente (ii)) gegeben. Die Viskosität stieg auf 86 mPa.s bei 1000 U/s.

Zum gelagerten Lack 2 wurden 2,5 Gew.-% Acronal 290 D und 0,098 Gew.-% Viscalex HV 30 gegeben. Die Viskosität stieg auf 82 mPa.s bei 1000 U/s.

Die Verarbeitungseigenschaften der gelagerten Lacke 1 und 2 zeigten gegenüber den frisch hergestellten Lacken keine Abweichungen.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Polymerdispersion als Additiv für Lackzubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerdispersion

(i) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis

60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure und
(ii) einen nicht-assoziativ wirkenden Rheologie-Stabilisator, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C₁-C₈)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure

enthält.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lackzubereitungen 1-K-Wasserlacke, 2-K-Wasserlacke sowie physikalisch trocknende Wasserlacke sind. 5
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerdispersion in einer Menge, bezogen auf den Festkörpergehalt der Dispersion, von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Lackzubereitung, eingesetzt wird.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerdispersion vor der Zugabe zur Lackzubereitung einen pH-Wert von 1 bis 6 aufweist. 10
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lackzubereitung bei Zugabe der Polymerdispersion einen pH-Wert im sauren Bereich aufweist und die Lackzubereitung nach Zugabe der Polymerdispersion neutralisiert wird.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerdispersion zur Einstellung der Viskosität von niedrig-viskosen Lackzubereitungen eingesetzt wird. 15
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomere der Komponente (i) Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat eingesetzt werden.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als vinylaromatische Monomere Styrol, α -Alkylstyrol und Vinyltoluol eingesetzt werden. 20
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Rheologiehilfsmittel (ii) ionische Acrylatdispersionen enthält und beim angewendeten pH-Wert faserartige Gele bildet.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -